

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-302687**

(43)Date of publication of application : **18.10.2002**

(51)Int.CI.

C10M145/14
C08F 20/10
C10M145/16
C10M147/02
C10M149/00
C10M149/06
C10M149/10
C10M151/02
C10M153/02
// C10N 10:02
C10N 10:04
C10N 20:00
C10N 20:02
C10N 20:04
C10N 30:02
C10N 40:04
C10N 40:08
C10N 40:25

(21)Application number : **2001-109164**

(71)Applicant : **SANYO CHEM IND LTD**

(22)Date of filing :

06.04.2001

(72)Inventor : **YUKI TAKESHI**

(54) VISCOSITY INDEX IMPROVER AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a viscosity index improver excellent in viscosity index improving ability, and besides a lubricating oil composition containing it.

SOLUTION: The viscosity index improver contains a polymer (A) comprising as the constitutional monomer a monomer expressed by formula 1 (wherein, R₁ is hydrogen or methyl group; X is a 2-4C alkylene group; n is an integer of 0 to 20, a mean of n(s) being 0 to 10, and X in a case when n is two or more, may be mutually the same or different; a part of (XO)_n may be either a random addition or a block addition; and R₂ is a 16-36C



BEST AVAILABLE COPY

branched alkyl group) and satisfying a weight-average molecular weight of 5,000 to 50,000, a solubility parameter of 8.6 to 9.5, a beginning crystallization beginning temperature of -15° C or lower, and a steric hindrance factor of from more than 0 to less than 15; and the lubricating oil composition contains these.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-302687

(P2002-302687A)

(43)公開日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(51) Int.Cl.⁷
C 10 M 145/14
C 08 F 20/10
C 10 M 145/16
147/02
149/00

識別記号

F I
C 10 M 145/14
C 08 F 20/10
C 10 M 145/16
147/02
149/00

テマコード(参考)
4 H 10 4
4 J 10 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-109164(P2001-109164)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(22)出願日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(72)発明者 由岐 剛

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

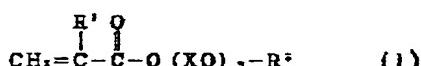
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘度指数向上剤および潤滑油組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 粘度指数向上能に優れた粘度指数向上剤およびそれを含む潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 一般式1の単量体を構成単量体とし、重量平均分子量が5,000~50,000、溶解性パラメーターが8,6~9,5、結晶化開始温度が-15°C以下、立体障害ファクターが0以上15未満を満たす重合体(A)を含有する粘度指数向上剤；ならびにこれらを含有する潤滑油組成物である。



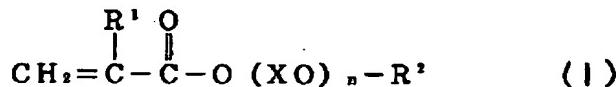
[R^1 は水素またはメチル基、XはC2~4のアルキレン基、nは平均が0~10となる0~20の整数であり、nが2以上の場合のXは同一でも異なってもよく、(XO)_n部分はランダム付加でもブロック付加でもよい。 R^2 はC16~36の分岐アルキル基]

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で示される炭素数16～36の分岐アルキル基を有する単量体(a)を必須構成単量体とし、かつ下記(I)～(IV)の全てを満たす(共)重合体(A)を含有する粘度指数向上剤。

一般式

【化1】



[R¹は水素原子またはメチル基、Xは炭素数2～4のアルキレン基、nは平均が0～10となる0または1～20の整数であり、nが2以上の場合のXは同一でも異なるあってもよく、(XO)_n部分はランダム付加でもブロック付加でもよい。R²は炭素数16～36の分岐アルキル基]

- (I) 重量平均分子量が5,000～500,000、
- (II) 溶解性パラメーターが8.6～9.5、
- (III) 示差走査熱量計による結晶化開始温度が−15°C以下、
- (IV) 下記関係式(2)で表される立体障害ファクター(F)が0以上1.5未満。

関係式

$$F = 4X + Y \quad (2)$$

{構成単量体単位において、側鎖中の、主鎖から6番目に位置する原子の総数をX、7番目に位置する原子の総数をYとする。}

【請求項2】立体障害ファクター(F)が0～1.0である請求項1記載の粘度指数向上剤。

【請求項3】(A)を構成する単量体の割合が(a)が5～9.0質量%、炭素数が1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b)が1.0～6.0質量%、炭素数が8～15のアルキル基もしくは炭素数16～18の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(c)が0～8.5質量%である請求項1または2記載の粘度指数向上剤。

【請求項4】単独重合体の結晶化開始温度が0°C以下である単量体(a)を必須構成単量体とする請求項1～3のいずれか記載の粘度指数向上剤。

【請求項5】(A)を構成する単量体として、さらに含窒素原子ビニル単量体(d)を全単量体の質量に基づいて0.1～1.0質量%含む請求項1～4のいずれか記載の粘度指数向上剤。

【請求項6】さらに、(A)以外の(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)を0.01～1.0質量%含有してなる請求項1～5のいずれか記載の粘度指数向上剤。

【請求項7】請求項1～6のいずれか記載の粘度指数向上剤と基油を含有してなる潤滑油組成物。

【請求項8】請求項1～6のいずれか記載の粘度指数向上剤、(A)以外の(メタ)アクリル酸エステル重合体(B)、および基油を配合してなる潤滑油組成物。

【請求項9】基油の100°C動粘度が1～15mm²/sであり、かつ基油の粘度指数が100以上である請求項7または8記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粘度指数向上剤およびそれを含む潤滑油組成物に関する。詳しくは、粘度指数向上能に優れた粘度指数向上剤およびそれを含む潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境保護の気運が高まり、自動車の省燃費性がより一層要求されてきている。省燃費化の1つの手段として潤滑油の低粘度化による摩擦損失の低減が挙げられる。しかしながら、単に低粘度化すると液漏れや焼き付きといった問題が生じてくる。この問題を解決するには、一般に粘度指数を上げることが必要とされ、従来のPMA系粘度指数向上剤よりもさらに粘度指数向上能が高い粘度指数向上剤が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の単量体から構成され、かつ特定の物性値を有する重合体が、粘度指数向上能に優れていることを見出し本発明に至った。

【0004】すなわち本発明は、下記一般式(1)で示される炭素数16～36の分岐アルキル基を有する単量体(a)を必須構成単量体とし、かつ下記(I)～(IV)の全てを満たす(共)重合体(A)を含有する粘度指数向上剤、および該粘度指数向上剤と基油からなる潤滑油組成物である。

一般式

【0005】

【化2】



【0006】[R¹は水素原子またはメチル基、Xは炭素数2～4のアルキレン基、nは平均が0～10となる0または1～20の整数であり、nが2以上の場合のXは同一でも異なるあってもよく、(XO)_n部分はランダム付加でもブロック付加でもよい。R²は炭素数16～36の分岐アルキル基]

- (I) 重量平均分子量が5,000～500,000、
- (II) 溶解性パラメーターが8.6～9.5、
- (III) 示差走査熱量計による結晶化開始温度が−15°C以下、
- (IV) 下記関係式(2)で表される立体障害ファクター(F)が0以上1.5未満。

関係式

$$F = 4X + Y \quad (2)$$

{構成単量体単位において、側鎖中の、主鎖から6番目に位置する原子の総数をX、7番目に位置する原子の総

数をYとする。}

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における一般式(1)で示される単量体(a)において、R²は通常16～36の分岐アルキル基である。具体的には、炭素数16；2メチルペントデシル基、2-ヘキシリデシル基。炭素数17；2-メチルヘキサデシル基、炭素数18；2-オクチルデシル基、2-ヘキシルドデシル基、2-メチルヘブタデシル基、炭素数19；2-メチルオクタデシル基、炭素数20；2-オクチルドデシル基、炭素数24；2-デシルテトラデシル基、炭素数28；2-ドデシルヘキサドデシル基、炭素数32；2-テトラデシルオクタデシル基、炭素数34；2-ヘキサデシルオクタデシル、2-テトラデシルエイコシル基、炭素数36；2-ヘキサデシルエイコシル基などが挙げられる。粘度指数と剪断安定性の観点から、これらのうち好ましくは炭素数が18～32、特に好ましくは炭素数が20～28の分岐アルキル基、最も好ましくは炭素数が22～26の分岐アルキル基である。

【0008】Xは炭素数2～4のアルキレン基であり、具体的にはエチレン基、1,2-および1,3-ブロビレン基、1,2-、1,3-および1,4-ブチレン基が挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレン基、および1,2-ブロビレン基である。

【0009】nは平均が0～10となる0または1～2の整数であり、好ましくは平均が0～5となる0または1～10の整数、さらに好ましくは平均が0～2となる0または1～5の整数である。

【0010】(a)の具体例としては、2-デシルテトラデシル(メタ)アクリレート、モノエチレングリコールモノ2-オクチルデシルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ2-デシルテトラデシルエーテル(メタ)アクリレート、ジブロビレングリコールモノ2-デシルヘキサデシルエーテル(メタ)アクリレート、ジブチレングリコールモノ2-ドデシルヘキサデシルエーテル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0011】(a)としては、(a)を単独重合体とした場合の重合体の結晶化開始温度が好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-15℃以下となるような(a)が好ましい。具体的には、メタクリル酸2-オクチルドデシル、メタクリル酸2-オクチルドデシルなどが挙げられる。結晶化開始温度が0℃以下であると(A)を添加した潤滑油の低温粘度が良好である。尚、(a)の単独重合体の結晶化開始温度は(a)のアルキル基のメチレン連鎖の長さで調整することができる。

【0012】(A)が共重合体の場合に、(a)との共重合の相手の単量体として以下の(b)～(n)の単量体が挙げられる。

【0013】(b)炭素数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル：例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-およびiso-プロピル、(メタ)アクリル酸n-、iso-およびsec-ブチルなど、

【0014】(c)炭素数8～15のアルキル基もしくは炭素数16～18の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル：例えば、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルウンデシル、(メタ)アクリル酸n-トリデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルドデシル、(メタ)アクリル酸n-テトラデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルトリデシル、(メタ)アクリル酸n-ペントデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルテトラデシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸n-オクタデシルなど。

【0015】(d)窒素原子含有単量体；

(d1)アミド基含有ビニル単量体：例えば、非置換もしくはモノアルキル(炭素数1～4)置換(メタ)アクリルアミド、[(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-i-ブロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-およびi-ブチル(メタ)アクリルアミドなど]、ジアルキル(炭素数1～4)置換(メタ)アクリルアミド[N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-n-ブチル(メタ)アクリルアミド]、N-ビニルカルボン酸アミド[N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-n-およびi-ブロピオニルアミド、N-ビニルヒドロキシアセトアミド]などのアミド基のみに窒素原子を有するもの、

(d2)ニトロ基含有単量体：例えば、4-ニトロスチレンなど、

(d3)1～3級アミノ基含有ビニル単量体：1級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、炭素数3～6のアルケニルアミン[(メタ)アリルアミン、クロチルアミンなど]、アミノアルキル(炭素数2～6)(メタ)アクリレート[アミノエチル(メタ)アクリレートなど]、2級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、アルキル(炭素数1～6)アミノアルキル(炭素数2～6)(メタ)アクリレート[t-ブチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、ジフェニルアミン(メタ)アクリルアミド[4-ジフェニルアミン(メタ)アクリルアミド、2-ジフェニルアミン(メタ)アクリルアミドなど]、炭素数6～12のジアルケニルアミン[ジ(メタ)アリルアミンなど]、3級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、ジアルキル(炭素数1～4)アミノアルキル(炭素数2～6)(メタ)ア

クリレート【ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど、ジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリルアミド【ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなど】、3級アミノ基含有芳香族ビニル系单量体【N, N-ジメチルアミノスチレン、など】、含窒素複素環含有ビニル系单量体【モルホリノエチル（メタ）アクリレート、4-ビニルビリジン、2-ビニルビリジン、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルチオピロリドンなど】、およびこれらの塩酸塩、硫酸塩、磷酸塩、低級アルキル（炭素数1～8）モノカルボン酸塩（例えば、酢酸、プロピオン酸など）。

(d 4) 第4級アンモニウム塩基含有ビニル单量体：例えば、前述の3級アミノ基含有ビニル单量体を、4級化剤（炭素数1から12のアルキルクロライド、ジアルキル硫酸、ジアルキルカーボネート、およびベンジルクロライド等）を用いて4級化したものなどが挙げられる。具体的には、アルキル（メタ）アクリレート系第4級アンモニウム塩としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルメチルホリノアンモニウムクロライドなど；アルキル（メタ）アクリルアミド系第4級アンモニウム塩としては、例えば、（メタ）アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど；その他の第4級アンモニウム塩基含有ビニル系单量体としては、例えば、ジメチルジアリルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライドなど。

(d 5) 両性ビニル单量体：N-（メタ）アクリロイルオキシ（もしくはアミノ）アルキル（炭素数1～10）N, N-ジアルキル（炭素数1～5）アンモニウム-N-アルキル（炭素数1～5）カルボキシレート（もしくはサルフェート）、例えば、N-（メタ）アクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、N-（メタ）アクリロイルアミノプロピルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、およびN-（メタ）アクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムプロピルサルフェートなど。

(d 6) ニトリル基含有单量体：（メタ）アクリロニトリルなど。

【0016】(e) 脂肪族炭化水素系ビニル单量体：例えば、炭素数2～20のアルケン【エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンなど】、および炭素数4～12のアルカジエン【タジエン、イソブレン、1, 4-ペントジエン、1, 6-ヘptaジエン、1, 7-オクタジエンなど】、

【0017】(f) 脂環式炭化水素系ビニル单量体：例えば、シクロヘキセン、（ジ）シクロペントジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、およびエチリデンビシクロヘプテンなど、

【0018】(g) 芳香族炭化水素系ビニル单量体：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-ブチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ベンジルスチレン、4-クロチルベンゼン、および2-ビニルナフタレンなど、

【0019】(h) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類：例えば、炭素数2～12の飽和脂肪酸のビニルエステル【酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、オクタン酸ビニルなど】、炭素数1～12のアルキル、アリールもしくはアルコキシアルキルのビニルエーテル【メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、ビニル2-ブトキシエチルエーテルなど】、および炭素数1～8のアルキルもしくはアリールのビニルケトン【メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなど】、

【0020】(i) エポキシ基含有ビニル单量体：例えば、グリシジル（メタ）アクリレートグリシジル（メタ）アリルエーテルなど、

【0021】(j) ハロゲン元素含有ビニル单量体：例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、塩化（メタ）アリル、ハロゲン化スチレン（ジクロルスチレンなど）等が挙げられる。

【0022】(k) 不飽和ポリカルボン酸のエステル：例えば、不飽和ポリカルボン酸のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキルエステルが挙げられ、このうち不飽和ジカルボン酸【マレイン酸、スマル酸、イタコン酸など】の炭素数1～8のアルキルジエステル【ジメチルマレート、ジメチルスマレート、ジエチルマレート、ジオクチルマレート】など、

【0023】(l) ヒドロキシル基含有ビニル单量体：例えば、ヒドロキシル基含有芳香族ビニル单量体【p-ヒドロキシスチレンなど】、ヒドロキシアルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリレート【2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2または3-ヒドロキシプロ

ビル(メタ)アクリレートなど]、モノーまたはジーヒドロキシアルキル(炭素数1~4)置換(メタ)アクリルアミド[N,N-ジヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミドなど]、ビニルアルコール(酢酸ビニル単位の加水分解により形成される)、炭素数3~12のアルケノール[(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-オクテノール、1-ウンデセノールなど]、炭素数4~12のアルケンジオール[1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオールなど]、ヒドロキシアルキル(炭素数1~6)アルケニル(炭素数3~10)エーテル[2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど]、多価(3~8価)アルコール(アルカンポリオール、その分子内もしくは分子間脱水物、糖類、例えはグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ジグリセリン、蔗糖)のアルケニル(炭素数3~10)エーテルもしくは(メタ)アクリレート[蔗糖(メタ)アリルエーテル]など。

【0024】(m)ポリオキシアルキレン鎖含有ビニル单量体; 例えは、ポリオキシアルキレングリコール(アルキレン基の炭素数2~4、重合度2~50)、もしくはポリオキシアルキレンポリオール[上記3~8価のアルコールのポリオキシアルキレンエーテル(アルキル基の炭素数2~4、重合度2~100)]、またはそれらのアルキル(炭素数1~4)エーテルのモノ(メタ)アクリレート[ポリエチレングリコール(分子量100~300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量130~500)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(分子量110~310)(メタ)アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキシド付加物(2~30モル)(メタ)アクリレート、モノ(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン(分子量150~230)ソルビタン]など、

【0025】(n)イオン性基含有ビニル单量体;(n1)アニオン性基含有ビニル单量体:モノカルボン酸基含有ビニル单量体、例えは、不飽和モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸、 α -メチル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸など]、不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1~8)エステル[マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなど];ジカルボン酸基含有ビニル单量体、例えは、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など、

【0026】(n2)スルホン酸基含有ビニル单量体: 例えは、炭素数2~6のアルケンスルホン酸[ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸など]、炭素数6~12の芳香族ビニル基含有スルホン酸[α -メチルスチレンスルホン酸など]、スルホン酸基含有(メタ)ア

クリルエステル系单量体[スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸など]、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド系单量体[2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など]、スルホン酸基と水酸基を含有するビニル单量体[3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸など]、アルキル(炭素数3~18)アリルスルホカハク酸エステル[ドデシルアリルスルホカハク酸エステル]など、

【0027】(n3)硫酸エステル基含有ビニル单量体: 例えは、ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン: 单独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル、ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン: 单独、ランダム、ブロックでもよい)ビスフェノールAモノ(メタ)アクリレートの硫酸エステルなど、

【0028】(n4)磷酸基含有ビニル单量体: 例えは、(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数2~6)磷酸モノエ斯特尔[(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェートなど]、(メタ)アクリロイルオキシホスホン酸[2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸]など、

【0029】(n)としては、これらの1価金属塩、2価金属塩、アミン塩もしくはアンモニウム塩でもよい。1価金属としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられ、2価金属としては、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などが挙げられる。アミンとしては、モノー、ジーもしくはトリーのアルキル(炭素数1~8)アミン類、例えは、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンなど;モノー、ジーもしくはトリーのアルカノール(炭素数1~8)アミン類、例えは、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミンなど;複素環アミン、例えは、ビリジン、モルホリンなどを挙げることができる。

【0030】これらの(b)~(n)の单量体のうち、好ましいものは(b)、(c)、(d)およびこれらの併用である。

【0031】(b)のうち好ましいものはアルキル基の炭素数1~3、さらに好ましいものはメチル基のものであり、(c)のうち好ましいものはアルキル基の炭素数12~18のものである。

【0032】(d)のうち好ましいものは(d1)および(d3)、さらに好ましいものは(d3)であり、特に好ましいものは4-ジフェニルアミン(メタ)アクリ

ルアミド、2-ジフェニルアミン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、およびジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートである。

【0033】(A)を構成する単量体中の(a)の割合は、粘度指数と低温粘度の観点から好ましくは5~90%（以下、特に断りのない限り、%は質量%を表す）、さらに好ましくは10~80%、特に好ましくは20~70%、最も好ましくは25~60%である。

【0034】(A)を構成する単量体中の(b)の割合は、粘度指数と低温粘度の観点から好ましくは10~60%、さらに好ましくは20~50%、特に好ましくは25~45%である。

【0035】(A)を構成する単量体中の(c)の割合は粘度指数と低温粘度の観点から好ましくは0~90%、さらに好ましくは10~50%、特に好ましくは20~45%である。

【0036】(A)を構成する単量体中の(d)の割合はスラッジ分散性の観点から好ましくは0.1~10%、好ましくは1~7%、さらに好ましくは2~5%である。

【0037】(A)は、重量平均分子量が通常5,000~500,000、好ましくは8,000~300,000、さらに好ましくは10,000~250,000、重量平均分子量が5000未満では、増粘性に乏しく多くの添加量を必要とする。500,000を越えると剪断安定性に乏しくなる。なお、重量平均分子量は、ゲルパーキュエーションクロマトグラフィーによるポリスチレンに換算し求めた重量平均分子量である。

【0038】(A)は、溶解性パラメーターが8.6~9.5、好ましくは9~9.35、さらに好ましくは9.1~9.3であり、溶解性パラメーターが上記範囲内では基油への溶解性が良好である。なお、本発明における溶解性パラメーターは、Fedors法[*Polymer Eng. Sci.* 14 (2) 152, (1974)]によって算出される値である。

【0039】(A)は示差走査熱量計により測定した結晶化開始温度が-15°C以下であり、好ましくは-17.5°C以下、さらに好ましくは-20°C以下である。-15°Cより高いと低温で結晶化し低温特性に悪影響する。本発明の示差走査熱量計による結晶化開始温度は、PERKIN-ELMER社製UNI-XDSC7を使用し、粘度指数向上剤5mgを試料とし、10°C/分の等温速度で100°Cから-45°Cまで冷却したときに観測される結晶化開始温度である。

【0040】さらに、(A)は、下記関係式(2)で表わされる立体障害ファクター(F)が0以上15未満であり、好ましくは0~12.5、さらに好ましくは0~

10、特に好ましくは0~8である。

$$F = 4X + Y \quad (2)$$

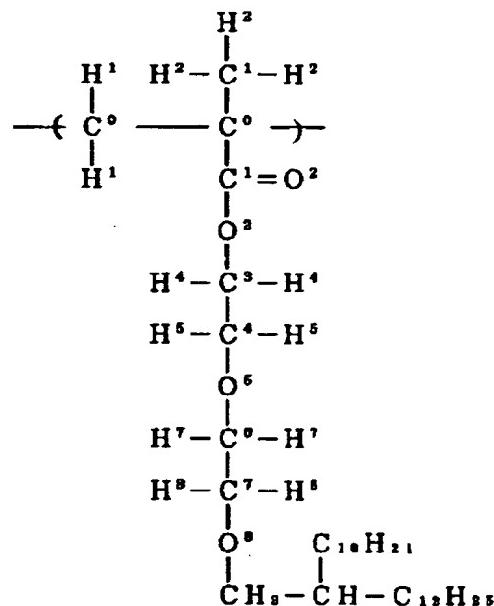
立体障害ファクター(F)が、15以上であると主鎖まわりの立体障害が大きくなり、低温で収縮し難くなり低温粘度が高くなる場合がある。

【0041】立体障害ファクター(F)とは、(A)の構成単量体単位において、側鎖が結合した主鎖の原子を0番目とした場合、側鎖の方向に数えて6番目に位置する原子の総数(X)（原子の種類にかかわらない）の4倍と、7番目に位置する原子の総数(Y)（原子の種類にかかわらない）との和であり、(A)が共重合体の場合は、それぞれの構成単位の(F)を構成単量体単位のモル分率に基づいて平均した値である。立体障害ファクター(F)は、ポリマー主鎖から見た側鎖の立体障害の大きさを便宜的に表したものであり、数字が大きいほど立体障害が大きくなる。計算例を挙げると次のようになる。原子の右肩の数字は主鎖からの原子の順番を示している。なお複数の側鎖がある場合は、それらについても計算した総和を(F)とする。

【0042】例a) 2-デシルテトラデシルジエチレングリコールメタクリレート単位の場合

【0043】

【化3】

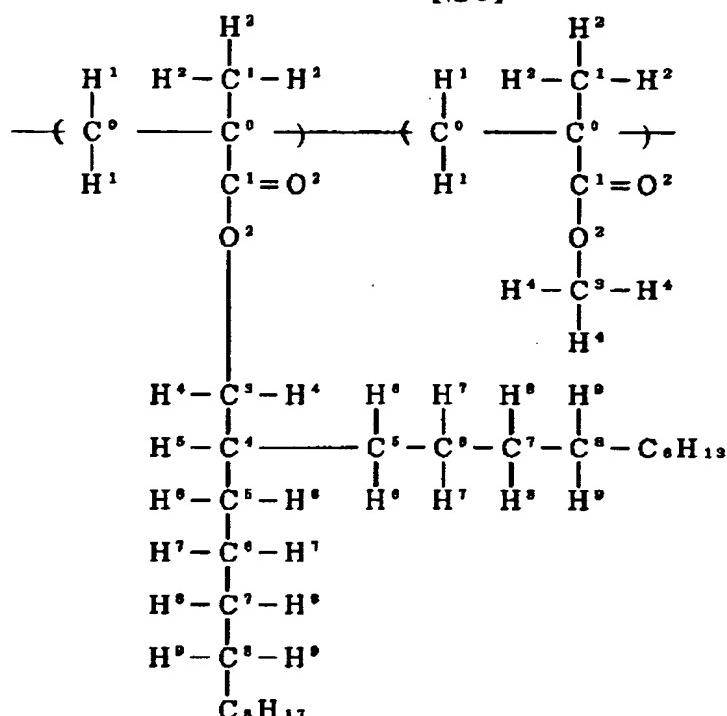


【0044】6番目の原子数=1、7番目の原子数=3
立体障害ファクター(F)= $1 \times 4 + 3 = 7$

【0045】なお、(A)が共重合体の場合はそれぞれの構成単位から計算される立体障害ファクター(F)からその共重合体を構成する単量体単位のモル分率に基づいて平均値を計算することによって立体障害ファクター(F)が求められる。

【0046】例b) 2-デシルテトラデシルメタクリレート) / メチルメタクリレート=40/60モル比の共重合体

【0047】



【化4】

【0048】

6番目の原子数=6

6番目の原子数=0

7番目の原子数=6

7番目の原子数=0

構成単量体の立体障害

構成単量体の立体障害

ファクター(F)=6×4+6=30

ファクター(F)=0×4+0=0

モル比=40:60

立体障害ファクター(F)の平均値=30×0.4+0×0.6

=12

【0049】本発明における(A)の(I)～(IV)の物性値を調整する手段としては以下の方法が挙げられる。例えば(I)の重量平均分子量は、重合時の温度、単量体濃度(溶媒濃度)、触媒量、連鎖移動剤量などにより調整できる。(II)の溶解性パラメーター(SP値)は、構成単位のそれぞれのSP値[前述のFedors法(Polymer Eng. Sci. 14(2), 152, (1974)によって算出)]を利用して計算し、目的のSP値になるように単量体の種類とモル比を採択することにより調整できる。例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の長さと分岐度によりSP値を調整することができる。(III)の結晶化開始温度は重合体の主鎖および/または側鎖にメチレン鎖長が連続して存在するように単量体を選ぶことで調整できる。(IV)の立体障害ファクターは、前述のように構成単位の種類とモル比を選択することにより調整できる。例えば、側鎖中の、主鎖から6番目、7番目に位置する原子数が多くなるように、5番目、6番目に分岐のある単量体を使用することにより立体障害ファクターは大きくなる。

【0050】(A)のHLB値は0.5～6が好まし

い。HLBがこの範囲内にあると抗乳化性が特に良好である。さらに好ましくは、HLB値が1～5.5、特に好ましくは、1.5～5である。本発明のHLB値は、有機性無機性の概念のHLB(「新・界面活性剤入門」三洋化成工業株式会社発行P128)によって算出される値である。

【0051】本発明における(A)重合体は、公知の製造方法によって得ることができる。例えば前記の単量体を溶剤中で重合触媒存在下にラジカル重合することにより得られる。

【0052】溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、炭素数9～10のアルキルベンゼン、メチルエチルケトン、鉱物油など、重合触媒としては、アゾ系触媒(例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレノニトリルなど)や過酸化物系(例えば、ベンゾイルペーパーオキシド、クミルペーオキシド、ラウリルペーオキシドなど)を用いることができる。さらに、必要により連鎖移動剤(例えば、炭素数2～20のアルキルメルカプタンなど)を使用することもできる。反応温度としては、50～140°C、好ましくは70～120°Cである。また、上記の溶液重合の他に、塊状重合、乳化重合

または懸濁重合により得ることもできる。さらに、共重合体の重合様式としては、ランダム付加重合または交互共重合のいずれでもよく、また、グラフト共重合またはブロック共重合のいずれでもよい。

【0053】さらに本発明の粘度指数向上剤は、(A)以外のアルキル(メタ)アクリル酸エステル系(共)重合体(B)を併用してもよい。(B)は単量体(a)を構成单量体としない、または/および前記(I)～(IV)のうちの少なくとも1つを満足しないものである。

【0054】(B)としては(A)以外のアルキル(メタ)アクリル酸エステル系重合体であれば特に限定しないが、例えば、炭素数1～30のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。(B)を構成する単量体のうち好ましいものは、炭素数5～15の直鎖もしくは分岐アルキル基または炭素数16～24の直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b1)および/または炭素数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b2)である。(b1)の具体例としては(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸iso-ペンチル、(メタ)アクリル酸sec-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルウンデシル、(メタ)アクリル酸n-トリデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルドデシル、(メタ)アクリル酸n-テトラデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルトリデシル、(メタ)アクリル酸n-ペンタデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルテトラデシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸n-オクタデシルなど。(b2)の具体例としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブロピル、(メタ)アクリル酸iso-ブロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸iso-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルなどが挙げられる。該重合体を構成する単量体の質量比は好ましくは(b1)/(b2)=(80～100)/(20～0)である。

【0055】(B)は、前記(I)～(IV)の物性値を調整する手段で記載した方法を利用して調整することが可能である。

【0056】(B)の具体例としては、メタクリル酸オクタデシル/メタクリル酸ドデシル(モル比10～30/90～70)共重合体、メタクリル酸テトラデシル/メタクリル酸ドデシル(モル比10～30/90～70)共重合体、メタクリル酸ヘキサデシル/メタクリル酸ドデシル/メタクリル酸メチル(モル比20～40/

55～75/0～10)共重合体、アクリル酸ドデシル/メタクリル酸ドデシル(モル比10～40/90～60)共重合体などが挙げられ、これらは単独でも2種以上併用してもよい。

【0057】(B)を併用する場合は、(A)に対する(B)の割合は、好ましくは0～30%、好ましくは0.01～20%、さらに好ましくは0.01～10%である。(B)が上記範囲であれば低温粘度が良好である。

【0058】本発明の粘度指数向上剤が添加される基油としては特に限定されないが、100°Cにおける動粘度が1～15mm²/s、好ましくは2～5mm²/sであり、その粘度指数は100以上であることが好ましく、さらに好ましくは105以上である。このような基油に本発明の粘度指数向上剤を配合した潤滑油組成物は、粘度指数がさらに高くなり省燃費性が良好となる。

【0059】また、本発明の粘度指数向上剤が添加される基油の曇点(JIS K 2269)は-5°C以下が好ましい。さらに好ましくは-15°C以下である。基油の曇点がこの範囲であるとワックスの析出量が少なく低温粘度が良好である。基油としては、溶剤精製油、イソパラフィンを含有するおよびまたは水素化分解による高粘度指数油、炭化水素系合成潤滑油、エステル系合成潤滑油、ナフテン油などが挙げられる。

【0060】本発明の潤滑油組成物は、基油に対して粘度指数向上剤を(共)重合体(A)に換算して好ましくは1～30%添加して製造される。

【0061】潤滑油組成物がエンジン油の場合には、100°Cの動粘度が4～10mm²/sの基油に、(A)として2～10%が添加されることが好ましい。ギヤ油の場合には100°Cの動粘度が3～10mm²/sの基油に3～30%が添加されることが好ましい。自動変速機油(ATF、ベルトCVT油)の場合には100°Cの動粘度が2～6mm²/sの基油に3～25%が添加されこれが好ましい。トラクション油の場合には100°Cの動粘度が1～5mm²/sの基油に0.5～10%が添加されることが好ましい。

【0062】また、(B)を併用する場合は、(A)と(B)の合計量が基油に対して好ましくは1～35%、さらに好ましくは2～30%である。また、(B)は、予め(A)に混合されて粘度指数向上剤とし、基油に配合・添加してもよいが、基油に、(A)からなる粘度指数向上剤と(B)を別々に配合・混合してもよい。

【0063】本発明の粘度指数向上剤は、他の任意成分、例えば清浄剤(スルフォネート系、サリシレート系、フェネート系、ナフテネート系等のCaやMg塩)、分散剤(イソブチニルコハク酸イミド系、マンニッヒ縮合物系等)、抗酸化剤(ジンクジチオfosフェート、アミン系、ヒンダードフェノール系等)、油性向上剤(脂肪酸系、脂肪酸エステル系等)、摩擦摩耗調整

剤（モリブデンジチオフオスフェート、モリブデンカーバメイト、ジンクジアルキルジチオフオスフェート等）、極圧剤（硫黄リン系、クロル系等）を併用してもよい。

【0064】本発明の潤滑油組成物は、輸送用機器、各種工作機器などのエンジン油、ギヤ油、自動変速機油（ATF、CVT油）、トラクション油、ショックアブソーバー油、パワーステアリング油などに使用される。

【0065】

【実施例】以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の%および部は質量%および質量部を表す。

（GPCによる重量平均分子量の測定法）

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A
 カラム : TSK gel GMH 6 2本
 測定温度 : 40°C
 試料溶液 : 0.5重量%のTHF溶液
 溶液注入量 : 200 μl
 検出装置 : 屈折率検出器
 標準 : ポリスチレン

【0066】（低温粘度の試験方法）JPI-5S-2 6-85の方法で-40°Cの粘度を測定した。

【0067】（粘度指数の試験方法）JIS-K-2283の方法で行った。

【0068】（剪断安定性の試験方法）JASO M3 47-95に準じ試験時間を12時間とした。

【0069】製造例で使用した単量体は以下の通り。

| 重合 体の 品名 | a-1 | a-2 | a-3 | a-4 | a-5 | a-6 | a-7 | a-8 | 仕込んだ単量体(部) | | | | トデシルメタクリレート |
|----------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------------|-----|-----|-----|-------------|
| | | | | | | | | | (a) | | | | |
| | a-1 | a-2 | a-3 | a-4 | a-5 | a-6 | a-7 | a-8 | b-1 | c-1 | c-2 | d-1 | d-2 |
| 製造例 | 1 A1 | 30 | | | | | | | 27 | 40 | 3 | | 1.0 |
| | 2 A2 | | 30 | | | | | | 30 | 20 | 20 | | 1.0 |
| | 3 A3 | | | 30 | | | | | 30 | 40 | | | 1.0 |
| | 4 A4 | | | | 30 | | | | 30 | 40 | | | 1.0 |
| | 5 A5 | | | | | | 58 | | 42 | | | | 1.0 |
| | 6 A6 | | | | | 20 | | 20 | 35 | 25 | | | 1.0 |
| | 7 A7 | | | | | 40 | | | 40 | 20 | | | 1.0 |
| | 8 A8 | | | | | | | 15 | 25 | 60 | | | 1.0 |
| | 9 A9 | | | | | 15 | | | 20 | 25 | 40 | | 1.0 |
| | 10 A10 | | | | 35 | | | | 37 | 25 | 3 | | 1.0 |
| | 11 A11 | | | | 35 | | | | 37 | 25 | | 3 | 1.0 |
| | 12 A12 | | | | | 20 | | 20 | 35 | 25 | | | 0.3 |
| 比較 製造例 | 1 H1 | | | | | | | | 15 | 85 | | | 1.0 |
| | 2 H2 | | | | | | | | 15 | 85 | | | 0.3 |

【0072】製造例13

単量体として、ステアリルメタクリレート20部、ラウリルメタクリレート80部、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン0.5部、ラジカル重合開始剤としてアゾビスバレノニトリル0.4部を使用する以外は製造例1

- a-1 : 2-デシルテトラシルジエチレングリコールメタクリレート
- a-2 : 2-オクタルデシルモノエチレングリコールメタクリレート
- a-3 : 2-ドデシルヘキサデシルジアミノエチレングリコールメタクリレート
- a-4 : 2-ドデシルヘキサデシルジアミノエチレングリコールメタクリレート
- a-5 : 2-デシルテトラシルメタクリレート
- a-6 : 2-オクタルデシルメタクリレート
- a-7 : 2-ドデシルヘキサデシルメタクリレート
- a-8 : 2-ヘキサデシルエイコシルメタクリレート
- b-1 : メチルメタクリレート
- c-1 : n-ペキサデシルメタクリレート
- c-2 : n-ドデシルメタクリレート
- d-1 : N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート
- d-2 : N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート

【0070】製造例1～12、並びに比較製造例1および2

搅拌装置、加熱冷却装置、温度計、窒素吹き込み管を備えた反応容器に、トルエンを20部、表1に記載の単量体を合計100部、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタンを表1記載の量、ラジカル重合開始剤としてアゾビスバレノニトリル0.5部仕込み、窒素置換を行った後に密閉下85°Cで4時間重合反応を行った。得られたポリマーをメタノールで再沈殿し、メタノール200部で2回洗浄後、100°Cで4時間減圧乾燥し共重合体(A1)～(A12)、並びに(H1)および(H2)を得た。

【0071】

【表1】

と同様にし、(A)と併用する共重合体(B1)を得た。

【0073】(A1)～(A12)、(H1)、および(H2)の物性値を表2に示す。

【0074】

【表2】

| (共)重合体 | 重量平均分子量 × 10 ⁴ | 溶解性パラメータ | 結晶化開始温度 (°C) | 立体障害アクリ- | HLB |
|--------|------------------------------|----------|-----------------|----------|-----|
| A1 | 1.9 | 9.20 | ≤-40 | 6.0 | 3.3 |
| A2 | 2.5 | 9.20 | ≤-40 | 5.2 | 3.0 |
| A3 | 2.4 | 9.17 | ≤-40 | 5.3 | 3.0 |
| A4 | 2.4 | 9.16 | ≤-40 | 6.4 | 3.1 |
| A5 | 2.5 | 9.18 | ≤-40 | 6.7 | 3.0 |
| A6 | 2.6 | 9.19 | ≤-40 | 7.7 | 3.0 |
| A7 | 2.5 | 9.21 | ≤-40 | 6.7 | 3.1 |
| A8 | 2.5 | 9.17 | ≤-40 | 8.4 | 2.8 |
| A9 | 2.6 | 9.12 | ≤-40 | 10.0 | 2.6 |
| A10 | 1.9 | 9.21 | ≤-40 | 7.2 | 3.2 |
| A11 | 1.9 | 9.21 | ≤-40 | 7.1 | 3.2 |
| A12 | 6.1 | 9.19 | ≤-40 | 7.7 | 3.0 |
| H1 | 2.4 | 9.14 | ≤-40 | 10.4 | 2.6 |
| H2 | 6.0 | 9.14 | ≤-40 | 10.4 | 2.6 |

【0075】実施例1～12、比較例1、2
 搅拌混合装置の付いたステンレス製容器に、基油(100°Cの動粘度: 3.0 mm²/s、粘度指数: 110)を仕込み、(B1)を0.2部加えた。さらに、得られる潤滑油組成物の100°Cの動粘度が7.1 ± 0.1 (mm²/s)になるように(A1)～(A12)、(H1)、もしくは(H2)を添加した〔潤滑油組成物の合計は100部〕。これらの潤滑油組成物の(A1)～(A12)、(H1)、もしくは(H2)の粘度指数、-40°Cでの低温粘度、および剪断安定性の測定結果を表3に示す。

【0076】

【表3】

| | 使用した (共)重合体 | 粘度指数 | 低温粘度 (mPa·s) | 剪断安定性 (%) |
|-----|----------------|------|-----------------|--------------|
| 実施例 | 1 A1 | 247 | 8500 | 8 |
| | 2 A2 | 245 | 8550 | 11 |
| | 3 A3 | 245 | 8600 | 11 |
| | 4 A4 | 245 | 8500 | 11 |
| | 5 A5 | 246 | 8500 | 11 |
| | 6 A6 | 246 | 8600 | 11 |
| | 7 A7 | 249 | 8400 | 11 |
| | 8 A8 | 243 | 8500 | 11 |
| | 9 A9 | 243 | 8600 | 11 |
| | 10 A10 | 246 | 8450 | 8 |
| | 11 A11 | 246 | 8450 | 8 |
| | 12 A12 | 257 | 7450 | 29 |
| 比較例 | 1 H1 | 235 | 8600 | 12 |
| | 2 H2 | 245 | 7600 | 30 |

【0077】

【発明の効果】本発明の粘度指数向上剤を使用した潤滑油組成物は、従来のPMA系粘度指数向上剤を使用した潤滑油組成物と比べ粘度指数が改良でき、かつ、剪断安定性、低温粘度にも優れることから今後の自動車の省燃費性の要求に対応できる。従って、駆動系潤滑油(マニュアルトランスミッション油、デファレンシャルギヤ油、オートマチックトランスミッション油、ベルトCVT油など)、作動油(機械の作動油、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油など)、エンジン油(ガソリン用、ディーゼル用等)、トラクション油に好適に用いることができる。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-コード(参考) |
|--------------------------|------|----------------|-----------|
| C 1 0 M 149/06 | | C 1 0 M 149/06 | |
| 149/10 | | 149/10 | |
| 151/02 | | 151/02 | |
| 153/02 | | 153/02 | |
| // C 1 0 N 10:02 | | C 1 0 N 10:02 | |
| 10:04 | | 10:04 | |
| 20:00 | | 20:00 | A |
| 20:02 | | 20:02 | Z |
| 20:04 | | 20:04 | |
| 30:02 | | 30:02 | |
| 40:04 | | 40:04 | |
| 40:08 | | 40:08 | |
| 40:25 | | 40:25 | |

F ターム(参考) 4H104 CB08 CB09 CE01 CE03 CE05
 CG01 CH01 EA01 EA02 EA03
 EA04 EA21 FA01 FA02 LA01
 PA02 PA03 PA05 PA41
 4J100 AB07S AL03Q AL04R AL05P
 AL05R AL08S AM02S AM15S
 AM17S AM19S AM21S AN02S
 AN03S AN04S AN14S AQ06S
 AQ08S AQ12S BA03S BA12S
 BA13S BA14S BA29S BA30S
 BA31S BA32S BA41S BC43S
 BC44S BC79S CA01 CA04
 CA05 CA06 DA01 DA24 DA28
 DA39 JA28